

**Application Number** 01115613

**Publication Number** 1382631

**Title** Rare-earth Y-type zeolite

**Abstract** A rare-earth Y-zeolite used for preparing the cracking catalyst of petroleum hydrocarbon has 4-15 wt.% of rare-earth content, 2.45-2.458 nm of crystal cell constant, 1000-1056 deg.C of differential thermal collapse temp, and 8.3-8.8 of Si/Al ratio. Its advantages are high activity and selectivity to heavy oil and coke, good hydrogen transfer activity, and high output rate of light oil.

**Application Number** 01115612

**Publication Number** 1382525

**Title** Process for preparing rare-earth type high-silicon gamma-zeolite

**Abstract** A process for preparing rare-earth contained high-Si Y-zeolite includes drying the rare-earth contained Y-zeolite until its water content is 10 wt.%, introducing  $\text{SiCl}_4$  gas carrier by dried air in the weight ratio of 0.1-0.9 ( $\text{SiCl}_4$ ):1 (Y-zeolite), reaction at 150-600 deg.C for 10 min-6 hr, scavenging with dried air for 5 min-2 hr, and washing in decaionic water. Its advantages are simple process, saving energy and no pollution.

**Application Number** 00109377

**Publication Number** 1325940

**Title** P-contained cracking catalyst for hydrocarbons and its preparing process

**Abstract** A phosphorus-contained cracking catalyst for hydrocarbons is prepared from Y molecular sieve or Y molecular sieve and MFI molecular sieve and/or beta molecular sieve (10-60 wt.%), clay (0-75), dual-alumina adhesive (10-60), P and rare-earth through treating molecular sieve with P-contained solution, mixing molecular sieves and then with clay and said adhesive, calcining at 500 deg.C or spray drying, and treating with P-contained solution. It can reduce the olefin content in gasoline fraction to 20-26 wt.%.

**Application Number** 95101076

**Publication Number** 1127161

**Title** Preparation of rare earth-containing rich silicon ultra stabilization Y-type molecular sieve

**Abstract** The preparation method uses NaY as raw material, under the existence of solid  $\text{ReCl}_3$ , the  $\text{SiCl}_4$  is used to conduct gas phase reaction of dealumination and silicification to complete once through the NaY ultra stabilization and rare earth ion exchange. The cell constant  $a_0$  of the molecular sieve made by said method is 2.430-2.460 nm, the rare earth content is 0.15-10.0 wt%,  $\text{Na}_2\text{O}$  content is less than 1.0 wt%. Said molecular sieve can be directly used in the preparation of cracking catalyst of petroleum hydrocarbon.

**Application Number** 91103670

**Publication Number** 1057977

**Title** Method for making angular core-head to hot-extrude bend

**Abstract** This angle mandrel features that a coarse blank is made up by overlapping two angular main core plates made in a special approach and multiple secondary core plates and then welding them together and the coarse blank is minually trimmed into a finished product. The bend extruded with this angle mandrel can meet the requirements of standard without shaping step.

**Application Number** 00132747

**Publication Number** 1354223

**Title** Catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing paraffinic hydrocarbon

**Abstract** The present invention relates to a catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing isoparaffin. It is formed from (wt%) 0-70 wt% of clay, 5-90 wt% of inorganic oxide and 1-50 wt% of zeolite by using weight of catalyst as reference. The above-mentioned zeolite is the mixture of the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% of the above-mentioned zeolite weight as reference and silicon-aluminium ratio is 5-15 and rare earth content (by RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is 8-20 wt%, and the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% and silicon-aluminium ratio is 16-50 and rare earth content (by RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is 2-7 wt%. The application of said catalyst can obviously raise isoparaffin content in the gasoline.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 39/24

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01115613.9

[43]公开日 2002 年 12 月 4 日

[11]公开号 CN 1382631A

[22]申请日 2001.4.28 [21]申请号 01115613.9  
[71]申请人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号  
共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化工科  
学研究院  
[72]发明人 杜 军 李 峥 达志坚

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 0 页

[54]发明名称 一种稀土 Y 型沸石

[57]摘要

一种稀土 Y 型沸石,以  $RE_2O_3$  计,稀土含量为 4-15 重%,晶胞常数为 2.450-2.458nm,差热崩塌温度 1000-1056℃,硅铝比 8.3-8.8,氧化钠含量小于 1.0 重%。该沸石具有良好的重油裂化活性和选择性,氢转移活性好,能有效地提高轻质油收率,改善汽油质量,并具有良好的焦炭选择性,可以直接作为制备各类石油烃裂化催化剂的活性组元。

ISSN 1008-4274

- 1、一种稀土 Y 型沸石，其特征在于该沸石以  $RE_2O_3$  计，晶内稀土含量为 4-15 重%，晶胞常数为 2.450-2.458nm，差热崩塌温度为 1000-1056℃。
- 2、按照权利要求 1 所述的 Y 型沸石，其特征在于该沸石以  $RE_2O_3$  计，晶内稀土含量为 6-12 重%，晶胞常数 2.452-2.456 nm，硅铝比为 8.3-8.8，氧化钠含量小于 1.0 重%。
- 3、按照权利要求 1 所述的 Y 型沸石，其特征在于所述沸石的氧化钠含量小于 0.5 重%。

## 一种稀土 Y 型沸石

本发明是关于一种稀土 Y 型沸石。

催化裂化汽油是车用汽油的主要组分，目前我国催化裂化汽油约占车用汽油的 70%。近几年来，随着保护环境要求的进一步提高，人们对低烯烃、低硫含量的催化裂化高质量清洁汽油的需求也更加迫切。但是，日益变重的催化裂化原料油对催化裂化催化剂提出了更高的要求，即要求其不但具有更高的活性、更好的选择性和氢转移活性，而且要具有更高的水热稳定性。

Y 型沸石作为催化裂化催化剂的主要活性组分，经历了下面几个发展阶段：

NaY 沸石对酸或催化反应是没有活性的，它经  $\text{NH}_4^+$  交换  $\text{Na}^+$  制成 HY 型沸石后，才具有很高的活性。在六十年代，沸石已广泛用于炼油加工中，沸石的稳定性常常是催化剂制备过程中考虑的重要问题，特别是在催化裂化过程中，沸石必须具有能耐高温水热的能力。

USP3384572 和 USP3506440 中指出，用  $\text{NH}_4^+$  交换沸石中的  $\text{Na}^+$  制成 HY 型沸石，具有很高的活性，但其结构稳定性较差，在 500℃ 以上的干燥空气中，就会损失其结晶度，甚至在室温放置于空气中，也能使其结构破坏。在 HY 沸石的基础上，进一步用稀土离子部分代替  $\text{NH}_4^+$  制成的稀土 HY 型沸石（简称 REHY）具有很高的活性，也改善了 HY 沸石热稳定性差的缺点。随着重油加工催化裂化的深度发展，用稀土离子和  $\text{NH}_4^+$  混合交换制备的 REHY 和 REY，虽然其氢转移活性高，裂化活性高，但仍存在着其晶胞不易收缩，不能耐更高水热温度的稳定性问题，在催化裂化装置中，表现为易生焦和易失活。

USP3293192 及 C.V.MC Darid 和 P.K.Maher 在“沸石稳定性和超稳沸石”（Zeolite Chemistry and Catalysis, Acs Monograph 171, Washington D.C., 1976, 285 - 231）中报道了在水溶液状态下用  $\text{NH}_4^+$  离子交换 NaY 沸石，交换后的沸石再在 600 - 825℃ 和水蒸气下焙烧的过程，此过程可重复多次进行，经这样多次交换、多次高温焙烧处理后，沸石晶胞收缩，实现超稳化，即得到水热法制备的超稳 Y 型沸石（简称 USY）。该沸石在九十年代得到大量的应用，其特点是晶胞收缩较小，有好的热和水热稳定性，氢转移活性低，焦炭选择性高，但也存在活性水平有限的缺点，需采取用稀土溶液交换的方法来提高其活

性。由于 USY 沸石骨架硅铝比较高, 离子位较少, 同时在超稳化过程中又存在着部分晶格塌陷堵塞孔道的现象, 至使沸石的离子交换容量小, 一般情况下稀土交换的 USY 沸石 (简记为 REUSY) 中,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  的含量最高为 3-4 重%, 有相当部分的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  是以吸附方式存在于沸石晶外。

综上所述, REY 和 REHY 沸石虽然稀土含量高, REY 中  $\text{RE}_2\text{O}_3$  的含量为 10-20 重%, REHY 中  $\text{RE}_2\text{O}_3$  的含量为 6-14 重%, 具有较高的活性和氢转移活性, 但晶胞无法进一步收缩, 晶胞常数  $a_0=2.468-2.470\text{nm}$ , 水热稳定性较差, 其差热崩塌温度为  $900-980^\circ\text{C}$ ; 而 USY 沸石相反, 虽然有较好的晶胞收缩,  $a_0=2.445-2.450\text{nm}$ , 水热稳定性好, 差热崩塌温度在  $1000^\circ\text{C}$  以上, 但晶内却很难交换稀土, 稀土含量少。而且上述两类沸石由于不同的原因在老化后晶胞收缩大, 平衡状态的晶胞常数仅为  $2.425-2.428\text{nm}$ , 因而氢转移活性损失快, 难以适应新型裂化催化剂对选择性氢转移的要求。

目前, 在制备裂化催化剂时, 只好采用稀土离子交换的超稳 Y 沸石, 即含稀土超稳 Y 沸石 (REUSY 的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量一般为 3 重%左右) 与含有中稀土含量的 REHY 沸石 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量一般为 6-14 重%) 及含有高稀土含量的 REY 沸石 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量一般为 10-20 重%) 相互间搭配, 按不同比例混合使用, 这样虽然催化剂的活性水平得到了提高, 但是由于 REHY, REY 本身水热稳定性差, 会使催化剂的热和水热稳定性变差, 使催化剂在装置运行中, 易于失活, 表现为平衡剂活性低, 焦炭选择性差。而如果加大 REUSY 用量, 使催化剂中沸石由常规的 30-35%, 提高到 40%, 甚至更高的 45%, 无疑大大增加了生产成本。

本发明的目的是提供一种同时具有晶内稀土含量高、晶胞常数较小、热及水热稳定性好, 可以直接用以制备裂化催化剂的 Y 型沸石。

本发明提供的 Y 型沸石, 以  $\text{RE}_2\text{O}_3$  计, 晶内稀土含量为 4-15 重%, 晶胞常数为  $2.450-2.458\text{nm}$ , 差热崩塌温度  $1000-1056^\circ\text{C}$ 。

本发明所提供的高硅 Y 型沸石, 以  $\text{RE}_2\text{O}_3$  计, 晶内稀土含量优选 6-12 重%, 晶胞常数优选  $2.452-2.456$ , 该沸石具有较高的骨架硅铝比, 硅铝比为 8.3-8.8, 氧化钠含量小于 1.0 重%, 最好为 0.5 重%。

本发明所提供的高硅 Y 型沸石是由下述方法制备的: 将含稀土的 Y 型沸石原料进行干燥处理, 使其水含量低于 10 重%, 按照四氯化硅: Y 沸石=0.1-0.9:

1 的重量比, 通入干燥空气携带的四氯化硅气体, 在温度 150-600℃ 下, 反应 10 分钟至 6 小时, 反应后, 用干燥空气吹扫 5 分钟至 2 小时, 用脱阳离子水洗涤除去沸石中残存的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{RE}^{3+}$  等可溶性副产物。

所说的含稀土的 Y 型沸石原料, 可以是工业上普遍采用的 REY 和 REHY 沸石, 也可以是 NaY 沸石经稀土交换后所得的产物。

一般地说, 所说的 REY 沸石, 其稀土含量以  $\text{RE}_2\text{O}_3$  计为 6-14 重%,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量大于 4 重%; 所说的 REHY 沸石, 其稀土含量以  $\text{RE}_2\text{O}_3$  计为 10-18 重%,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量大于 2 重%。

所说的 NaY 沸石经稀土交换的过程如下: 采用硅铝比大于 3.5 的 NaY 沸石与氯化稀土水溶液按照  $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.1-0.25:5-15$  的重量比, 在  $\text{PH}>3.5$ , 温度 80-90℃ 的条件下, 进行稀土交换 30-60 分钟, 经或不经干燥得到。

制备本发明提供的 Y 型沸石所用的 REY、REHY 原料或经氯化稀土水溶液交换后的 NaY 沸石, 它们在反应前都须经过干燥处理, 使其水含量 <10 重%, 最好为 <5 重%。

本发明提供的 Y 型沸石, 经 800℃/17h、100% 水蒸气苛刻条件处理后, 晶胞尺寸依然保留较好, 可达 2.432-2.438nm, 呈现出好的热和水热稳定性 (实例 9)。

另外, 该沸石具有良好的重油裂化活性、选择性氢转移活性、高的热和水热稳定性, 能有效地提高轻质油收率, 改善汽油质量, 并具有良好的焦炭选择性 (实例 10), 可以直接用作制备各类石油烃类裂化催化剂的活性组元。

以下将用实例对本发明作进一步的说明, 但本发明的内容并不受这些实例的限制。

实例中, 沸石的硅铝比由下式计算:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(2.5858-a_0) \times 2}{(a_0-2.4191)}$$

其中  $a_0$  为沸石经 X 射线衍射法测得的晶胞常数。

## 实例 1

将固含量为 85% 的 NaY 沸石 (齐鲁石化公司周村催化剂厂, 硅铝比为 4.0, 晶胞常数为 2.473nm, 氧化铝为 24.8%, 氧化钠为 16%), 在 80-90℃ 条件下, 按  $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.21:10$  的比例, 进行稀土交换 60 分钟, 使  $\text{RE}_2\text{O}_3$  的含量为 16%, 其中  $\text{La}_2\text{O}_3$  为 4.16%,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为 8.16%, 其它稀土氧化物的含量为 3.68%。按  $\text{NaY}:\text{SiCl}_4=1:0.5$  的比例, 用干燥空气携带  $\text{SiCl}_4$  于 450℃ 反应 120 分钟, 用干燥空气吹扫 20 分钟后, 洗涤过滤, 以除去沸石中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$ , 得到样品, 编号 RGY-1。

## 实例 2

将固含量为 75% 的 NaY 沸石 (齐鲁石化公司周村催化剂厂, 硅铝比为 5.05, 晶胞常数为 2.466nm, 氧化铝为 21.2%, 氧化钠为 15.8%), 在 80-95℃ 条件下, 按  $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.25:10$  的比例, 进行稀土交换 40 分钟, 过滤、洗涤。按  $\text{NaY}:\text{SiCl}_4=1:0.5$  的比例, 用干燥空气携带  $\text{SiCl}_4$  于 550℃ 反应 60 分钟, 用干燥空气吹扫 120 分钟后, 洗涤过滤, 得到样品, 编号 RGY-2。

## 实例 3

取 REHY (齐鲁石化公司周村催化剂厂,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量 13.4%, 其中  $\text{La}_2\text{O}_3$  为 12.7 重%,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为 2.7 重%, 其它稀土氧化物的含量为 1.9 重%, 沸石的晶胞常数为 2.469nm, 差热差热崩塌温度为 985℃,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 4.4 重%) 放入反应器中, 干燥至水含量小于 5%, 按  $\text{REY}:\text{SiCl}_4=1:0.5$  的比例, 用干燥空气携带  $\text{SiCl}_4$  于 350℃ 反应 3 小时, 用干燥空气吹扫 60 分钟后, 洗涤过滤, 得到样品, 编号 RGY-3。

## 实例 4

将固含量为 85% 的 NaY 沸石 (齐鲁石化公司周村催化剂厂, 硅铝比为 4.0, 晶胞常数为 2.473nm, 氧化铝为 24.8%, 氧化钠为 16%), 在 80-90℃ 条件下, 按  $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.21:10$  的比例, 进行稀土交换 60 分钟, 使  $\text{RE}_2\text{O}_3$  的含量



为 16%，其中  $\text{La}_2\text{O}_3$  为 4.16%， $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为 8.16%，其它稀土氧化物的含量为 3.68%。按  $\text{NaY}:\text{SiCl}_4=1:0.5$  的比例，用干燥空气携带  $\text{SiCl}_4$  于  $300^\circ\text{C}$  反应 5 小时，用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RGY-4。

#### 实例 5

将固含量为 65% 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂生产，硅铝比 4.0，晶胞常数为  $2.473\text{nm}$ ，氧化铝为 24.8 重%，氧化钠为 16 重%），按  $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.21:15$  的比例交换  $\text{RECl}_3$ （包头化工厂产品，工业级，其中  $\text{La}_2\text{O}_3$  为 26 重%， $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为 51 重%，其它稀土氧化物的含量为 23 重%），条件为在  $\text{PH}>3.5$ ， $80-95^\circ\text{C}$  下交换 30 分钟，然后过滤洗涤烘干，将烘干样品作为原料，按其与  $\text{SiCl}_4$  为  $1:0.5$  的比例，用干燥空气携带  $\text{SiCl}_4$  于  $350^\circ\text{C}$  反应 120 分钟，用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RGY-5。

#### 实例 6

将固含量为 75% 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂生产，硅铝比 4.5，晶胞常数为  $2.471\text{nm}$ ，氧化铝为 23.6 重%，氧化钠为 15.8 重%），按  $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.1:15$  的比例交换  $\text{RECl}_3$ （包头化工厂产品，工业级，其中  $\text{La}_2\text{O}_3$  为 26 重%， $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为 51 重%，其它稀土氧化物的含量为 23 重%），在  $\text{PH}>3.5$ ， $80-95^\circ\text{C}$  进行稀土交换 40 分钟，然后过滤、洗涤、烘干，将样品作为原料，按其与  $\text{SiCl}_4$  为  $1:0.5$  的比例，用干燥空气携带  $\text{SiCl}_4$  于  $350^\circ\text{C}$  反应 120 分钟，用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RGY-6。

#### 实例 7

将固含量为 80% 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂生产，硅铝比 4.0，晶胞常数为  $2.473\text{nm}$ ，氧化铝为 23.8 重%，氧化钠为 16 重%），按  $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.1:10$  的比例交换  $\text{RECl}_3$ （包头化工厂产品，工业级，其中  $\text{La}_2\text{O}_3$  为 26 重%， $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为 51 重%，其它稀土氧化物的含量为 23 重%），在  $\text{PH}>3.5$ ， $80-95^\circ\text{C}$  进行稀土交换 40 分钟，然后过滤、洗涤、烘干，将样品作为原料，按其与  $\text{SiCl}_4$  为  $1:0.5$  的比例，用干燥空气携带  $\text{SiCl}_4$  于  $350^\circ\text{C}$  反应 120

分钟,用干燥空气吹扫 20 分钟后,洗涤过滤,得到样品,编号 RGY-7。

#### 实例 8

将固含量为 75% 的 NaY 沸石(齐鲁石化公司周村催化剂厂生产,硅铝比 5.05,晶胞常数为 2.466nm,氧化铝为 21.2 重%,氧化钠为 15.8 重%),按  $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.25:15$  的比例交换  $\text{RECl}_3$ (包头化工厂产品,工业级,其中  $\text{La}_2\text{O}_3$  为 26 重%,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为 51 重%,其它稀土氧化物的含量为 23 重%),在  $\text{PH}>3.5, 80-95^\circ\text{C}$  进行稀土交换 45 分钟,然后过滤、洗涤、烘干,将样品作为原料,按其与  $\text{SiCl}_4$  为 1:0.5 的比例,用干燥空气携带  $\text{SiCl}_4$  于  $350^\circ\text{C}$  反应 120 分钟,用干燥空气吹扫 60 分钟后,洗涤过滤,得到样品,编号 RGY-8。

#### 对比例

对比沸石编号 DB-1 为 REHY 沸石,齐鲁石化公司周村催化剂厂产品,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量 13.4%,其中  $\text{La}_2\text{O}_3$  为 12.7 重%,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为 2.7 重%,其它稀土氧化物的含量为 1.9 重%,沸石的晶胞常数为 2.469nm,差热差热崩塌温度为  $985^\circ\text{C}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 4.4 重%。

对比沸石 DB-2 为 REY 沸石,齐鲁石化公司周村催化剂厂产品,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量 19.2%,其中  $\text{La}_2\text{O}_3$  为 12.7 重%,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为 8.8 重%,其它稀土氧化物的含量为 2.3 重%,沸石的晶胞常数为 2.465nm,差热差热崩塌温度为  $967^\circ\text{C}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 4.5 重%。

对比沸石 DB-3 为 REUSY,是由固含量为 75% 的 USY 沸石(齐鲁石化公司周村催化剂厂生产,晶胞常数 2.453nm,氧化铝为 21 重%,氧化钠为 3.8%)按  $\text{USY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.21:10$  的比例,在  $\text{PH}>3.5, 80-90^\circ\text{C}$  条件下进行稀土交换 60 分钟,然后过滤、洗涤、烘干得到。

以上实例 1-8 制备的 RGY-1 至 RGY-8 和三种对比沸石的物化参数列于表 1 中。

表 1

类 型	晶胞常数 nm	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DTA ℃	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重%	Na <sub>2</sub> O 重%
DB-1	2.469	7.6	985	13.4	4.4
DB-2	2.465	7.8	967	19.2	4.5
DB-3	2.453	8.6	1000	3.6	1.0
RGY-1	2.458	8.3	1005	14.5	0.24
RGY-2	2.456	8.4	1008	13.4	0.30
RGY-3	2.452	8.7	1015	9.6	0.26
RGY-4	2.457	8.3	1015	12.9	0.24
RGY-5	2.453	8.6	1001	11.6	0.16
RGY-6	2.452	8.7	1056	9.0	0.17
RGY-7	2.453	8.6	1031	5.6	0.23
RGY-8	2.440	8.7	1038	4.5	0.30

## 实例 9

本实例说明本发明提供的沸石的水热稳定性。

将对比例剂 DB-1、DB-2、DB-3 和实例 1、2、4 提供的 RGY-1、RGY-2 和 RGY-4 沸石分别经 800℃/4h、100% 水蒸气和 800℃/17h、100% 水蒸气苛刻条件老化，老化后样品的晶胞常数、结晶度和它们的相对结晶保留度见表 2。

表 2

编号	处理条件	晶胞常数 nm	相对结晶保留度%
DB-1	新鲜	2.469	-
	800℃/4h	2.441	40
	800℃/17h	2.430	12
DB-2	新鲜	2.465	-
	800℃/4h	2.435	59
	800℃/17h	2.428	32
DB-3	新鲜	2.452	-
	800℃/4h	2.428	64
	800℃/17h	2.424	21
RGY-1	新鲜	2.458	-
	800℃/4h	2.441	70
	800℃/17h	2.438	54
RGY-2	新鲜	2.456	-
	800℃/4h	2.441	59
	800℃/17h	2.436	41
RGY-4	新鲜	2.457	-
	800℃/4h	2.438	57
	800℃/17h	2.439	63

从表 2 可以看出, 本发明提供的沸石高的水热稳定性, 其晶胞经苛刻条件处理后具有较对比沸石大的晶胞常数, 其相对结晶保留度均好于对比沸石。

#### 实例 10

本实例说明本发明提供的 Y 沸石的重油微反性能评价。

评价条件为: 沸石装量 4g, 所用原料油为减压瓦斯油, 性质列于表 3 中, 反应条件为 520℃, 重时空速为 16 小时<sup>-1</sup>, 剂油比为 3.0。

反应中各组分的含量采用气相色谱分析法。

将对对比剂 DB-1、DB-3 与实例 RGY-2、RGY-4、RGY-6 同时经 800℃/17h、100% 水蒸气苛刻条件老化后, 经重油微反评价, 结果列于表 4 中。

表 3

原料油参数	减压瓦斯油
比重, g/cm <sup>3</sup>	0.8652
粘度, mm <sup>2</sup> /s	
50℃	14.58
100℃	4.37
残炭, 重%	0.04
馏程, °C	
初馏点	227
5%	274
10%	289
20	322
30%	347
40	373
50%	389
60	401
70%	417
80	431
90%	446
95%	458
干点	478

表 4

编 号 项 目	对比例		实 例		
	DB-1	DB-3	RGY-2	RGY-4	RGY-6
800℃/17h, MA	80	66	77	68	68
产品分布重%					
气体	18.3	11.7	14.7	11.1	11.4
焦炭	1.2	1.0	1.2	1.0	0.8
汽油	57.2	57.0	60.1	59.9	58.8
柴油	16.2	16.3	12.4	16.7	17.0
>330℃	7.1	14.0	11.6	11.3	12.0
转化率	76.7	69.7	76.0	72.0	71.0
$\Sigma C_4^0 / \Sigma C_4^=$	1.1	0.94	2.5	1.6	1.6

从表3可以看出,本发明提供的Y型沸石RGY-2与DB-1相比,在转化率相近的情况下,本发明提供的沸石的轻质油收率高,干气少,特别是从氢转移指标 $\Sigma C_4^0/\Sigma C_4^-$ 看,高于对比剂DB-1近1.4个单位。

本发明提供的Y型沸石RGY-6与DB-3相比,在转化率相近的情况下,重油转化能力强,氢转移活性指标 $\Sigma C_4^0/\Sigma C_4^-$ 高于DB-3近0.7个单位,表明本发明提供的沸石产品具有强的重油转化能力,高的活性、良好的选择性和氢转移活性。